

JP 2001278918 A 22 C08F-030/08

Abstract (Basic): JP 2001278918 A

NOVELTY - Polymers comprise one or more Si-containing substituents (I), (II) and (III) and have Mw of 2,000-1,000,000.

DETAILED DESCRIPTION - Polymers comprise one or more Si-containing substituents (I), (II) and (III) and have Mw of 2,000-1,000,000.

R1, R2=H or 1-20C alkyl;

R3- R5=1-20C alkyl, haloalkyl, 6-20C aryl or Si-containing group of which Si is bonded by cyclohexane bond provided that at least one of them is Si-containing group

INDEPENDENT CLAIMS are also included for a chemically amplified positive type resist composition and a pattern formation.

USE - For resist materials

ADVANTAGE - The resist material responds to high energy ray and is excellent in sensitivity, resolution and oxygen plasma etching resistance at wavelength of 300 nm or less.

pp; 22 DwgNo 0/0

Title Terms: NEW; POLYMER; RESIST; COPOSITION; COMPRISE; ONE; MORE; SILICON; CONTAIN; SUBSTITUTE; MOLECULAR; WEIGHT

Derwent Class: A26; A89; G06; L03; P84; U11

International Patent Class (Main): C08F-030/08

International Patent Class (Additional): C08F-032/00; C08K-005/00; C08L-043/04; C08L-045/00; G03F-007/039; G03F-007/075; G03F-007/40; H01L-021/027

File Segment: CPI; EPI; EngPI

1/5/2

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011143363

WPI Acc No: 1997-121287/199712

XRAM Acc No: C7-039333

XRXPX Acc No: N97-099823

Terpolymer(s) with organo-silicon side chains - used in the lithographic production of positive image photoresists

Patent Assignee: ARCH PECIALTY CHEM INC (ARCH-N); OLIN MICROELECTRONIC CHEM INC (OLIN )

Inventor: FALCIGNO P A; HOFMANN M; MERTESDORF C; SCHAEDELI U; TINGUELY E

Number of Countries: 011 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 758102	A1	19970212	EP 96305465	A	19960725	199712 B
JP 9110938	A	19970428	JP 96208028	A	19960807	19972
KR 97010805	A	19970327	KR 9632686	A	19960806	199814
US 5886119	A	19990323	US 96682171	A	19960716	199919
EP 75810	B1	19991208	EP 96305465	A	19960725	200002
DE 69605493	E	20000113	DE 605493	A	19960725	200010
			EP 96305465	A	19960725	
US 6028154	A	20000222	US 96682171	A	19960716	200017
			US 98178828	A	19981026	
US 6042989	A	20000328	US 96682171	A	19960716	200023
			US 98178827	A	19981026	

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開 2001-278918

(P 2001-278918 A)

(43)公開日 平成 13年10月10日 (2001.10.10)

(51) Int.CI.	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C08F 30/08		C08F 30/08	2H025
32/00		32/00	2H096
C08K 5/00		C08K 5/00	4J002
C08L 43/04		C08L 43/04	4J100
45/00		45/00	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 22頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願 2000-95990 (P 2000-95990)	(71)出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22)出願日	平成 12年3月31日 (2000.3.31)	(72)発明者	畠山 潤 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 28番地の 1 信越化学工業株式会社合成技術研究所 内
		(72)発明者	渡辺 武 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 28番地の 1 信越化学工業株式会社合成技術研究所 内
		(74)代理人	100099623 弁理士 奥山 尚一 (外3名)
			最終頁に続く

## (54)【発明の名称】珪素含有化合物、レジスト組成物およびパターン形成方法

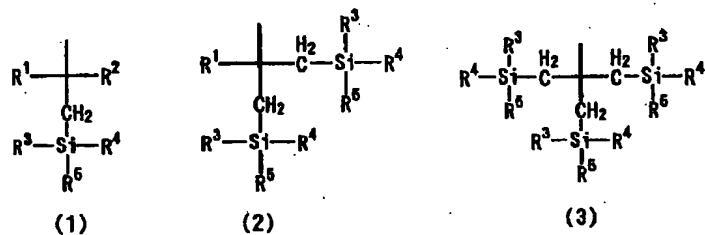
## (57)【要約】

【課題】 高感度、高解像度を有し、特に高アスペクト比のパターンを形成するのに適した2層レジスト法の材料として好適に使用できるのみならず、耐熱性に優れたパターンを形成することができる化学增幅ポジ型レジスト材料のベースポリマーとして有用な新規高分子シリコ

ーン化合物及び該化合物をベースポリマーとして含有する化学增幅ポジ型レジスト材料並びにパターン形成方法を提供する。

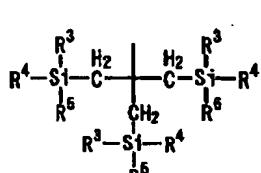
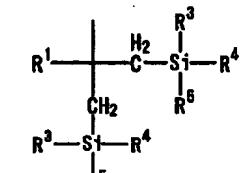
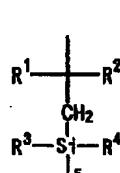
【解決手段】 一般式(1)～(3)から選ばれる一以上の珪素含有置換基を含む化合物を提供する。

## 【化1】



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)～(3)から選ばれる一以上  
の珪素含有置換基を含み、重量平均分子量が2,000



(上式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、各式ごとにそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表し、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は、各式ごとにそれぞれ独立に炭素数1～20のアルキル基、ハロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は式中の珪素原子とシロキサン結合で結合している珪素含有基を表し、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>の少なくとも一つが珪素含有基である。)

【請求項2】 上記一般式(1)～(3)から選ばれる

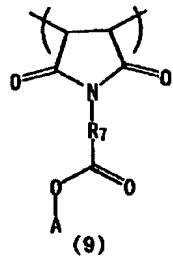
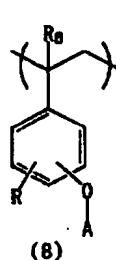
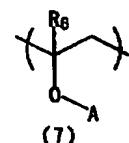
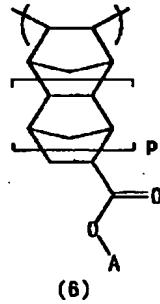
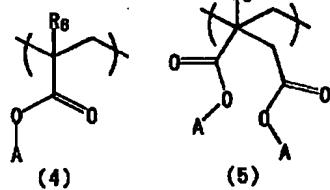
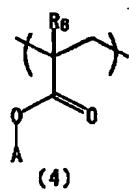
0～1,000,000の高分子化合物。

## 【化1】

—以上の珪素含有置換基の一部又は全部が、カルボン酸性水酸基、アルコール性水酸基、又はフェノール性水酸基における水素原子を置換している請求項1記載の高分子化合物。

【請求項3】 一般式(4)～(9)のいずれかで表される繰り返し単位を有し、該繰り返し単位の合計を0.1～90モル%含む請求項2に記載の高分子化合物。

## 【化2】

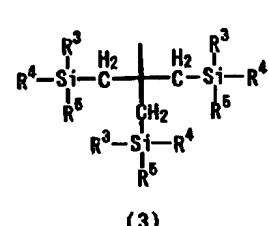
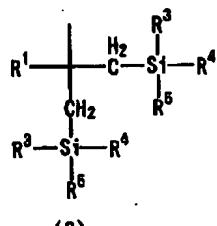
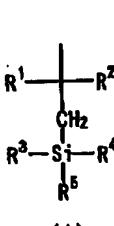


(上式中、R<sup>6</sup>は、各式ごとにそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20のアリール基、又は炭素数1～20のハロアルキル基を表し、Aは、各式ごとにそれぞれ独立して、一般式(1)、(2)、又は(3)で表される珪素含有置換基を表し、R<sup>7</sup>は、炭素数1～10のアルキレン基を表し、pは、0～5の整数を表す。)

【請求項4】 分子量又は重量平均分子量が100～

2,000の範囲内で、かつカルボン酸性水酸基、アルコール性水酸基、及びフェノール性水酸基から選ばれる一以上の置換基を有する化合物であって、該置換基の一部又は全てが一般式(1)、(2)、又は(3)で表される珪素含有置換基によって置換されている溶解制御剤。

## 【化3】



(上式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、各式ごとにそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表し、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は、各式ごとにそれぞれ独立に炭素数1～20のアルキル基、ハロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は式中の珪素原子とシロキサン結合で結合している珪素含有基を表し、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>の少なくとも一つが珪素含有基である。)

【請求項5】 請求項2又は請求項3に記載の高分子化合物と、酸発生剤と、有機溶剤とを含有してなる化学增幅型ポジ型レジスト組成物。

【請求項6】 酸不安定基を有する高分子化合物と、酸発生剤と、有機溶剤と、請求項4に記載の溶解制御剤とを含有してなる化学增幅型ポジ型レジスト組成物。

【請求項7】 さらに、請求項4で示される溶解制御剤とを含有してなる請求項5に記載の化学增幅型ポジ型レジスト組成物。

【請求項8】 さらに、塩基性化合物を添加してなる請求項5～7のいずれかに記載の化学增幅型ポジ型レジスト組成物。

【請求項9】 請求項5～8のいずれかに記載のポジ型レジストを被加工基盤上の有機膜上に塗布し、ペークしてレジスト膜を形成した後、パターン回路領域に放射線を照射し、ペークを行い、アルカリ性水溶液で現像して照射部分を溶解させてレジストパターンを形成し、酸素プラズマを発生させるドライエッティング装置で有機膜を加工させることを特徴とするパターン形成方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体素子などの製造工程における微細加工に用いられる化学增幅型レジスト材料のベース樹脂として好適な高分子シリコーン化合物、及び遠紫外線、K<sub>r</sub>Fエキシマレーザー光(248nm)、ArFエキシマレーザー光(193nm)、電子線、X線などの高エネルギー線を露光光源として用いる際に好適な化学增幅型レジスト材料、並びにパターン形成方法に関するものである。

##### 【0002】

【従来の技術】近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている中、現在汎用技術として用いられている光露光では、光源の波長に由来する本質的な解像度の限界に近づきつつある。g線(436nm)もしくはi線(365nm)を光源と

する光露光では、およそ0.5μmのパターンルールが限界とされており、これを用いて製作したLSIの集積度は、16MビットDRAM相当までとなる。しかし、LSIの試作はすでにこの段階まできており、更なる微細化技術の開発が急務となっている。

【0003】パターンの微細化を図る手段の一つとしては、レジストパターン形成の際に使用する露光光を短波長化する方法があり、256Mビット(加工寸法が0.25μm以下)DRAM(ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー)の量産プロセスには、露光光源としてi線(365nm)に代わって短波長のKrFエキシマレーザー(248nm)の利用が現在積極的に検討されている。しかし、更に微細な加工技術(加工寸法が0.2μm以下)を必要とする集積度1G以上のDRAMの製造には、より短波長の光源が必要とされ、特にArFエキシマレーザー(193nm)を用いたフォトグラフィーが最近検討されてきている。

【0004】IBMのイトー(Ito)、G.C.Willisonらが、ポリヒドロキシスチレンの水酸基をtert-ブトキシカルボニルオキシ基(t-Boc基)で保護したPOCSTという樹脂にオニウム塩の酸発生剤を加えた化学增幅型レジスト材料を提案して以来、種々の高感度で高解像度のレジスト材料が開発されている。しかし、これらの化学增幅型レジスト材料は、いずれも高感度で高解像度のものではあるが、微細な高アスペクト比のパターンを形成することは、これらから得られるパターンの機械的強度を鑑みると困難であった。また、上記のようなポリヒドロキシスチレンをベース樹脂として使用し、遠紫外線、電子線及びX線に対して感度を有する化学增幅型レジスト材料は、数多く提案されている。しかし、段差基板上に高アスペクト比のパターンを形成するには、2層レジスト法が優れているのに対し、上記レジスト材料はいずれも単層レジスト法によるものであり、未だ基板段差の問題、基板からの光反射の問題、高アスペクト比のパターン形成が困難な問題があり、実用に供することが難しいのが現状である。

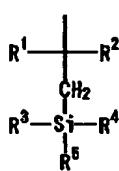
2層レジスト膜を一般的なアルカリ現像液で現像するためには、ヒドロキシ基やカルボキシル基等の親水基を有する高分子シリコーン化合物であることが必要ということが知られている。

【0005】近年、シリコーン系化学增幅型レジスト材料として、安定なアルカリ可溶性シリコーンポリマ

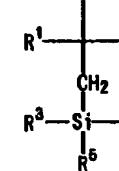
ーであるポリヒドロキシベンジルシリセスキオキサンのフェノール性水酸基の一部を *t*-Boc 基で保護したものをベース樹脂として使用し、これと酸発生剤とを組み合わせたシリコーン系化学增幅ポジ型レジスト材料が提案されている（特開平7-118651号公報、SPIE vol. 1952 (1993) 377等）。また、珪素含有アクリルモノマーを用いたシリコーン含有ポリマーも提案されている（特開平9-110938号公報）。

【0006】アクリルベンダント型の珪素含有ポリマーの欠点として、酸素プラズマにおけるドライエッチング耐性がシリセスキオキサン系ポリマーに比べて弱いというところが挙げられる。これは珪素含有率が低いことが理由として挙げられる。アクリルベンダント型で珪素含有率を高めようとすると、酸不安定基や、密着性基が相対的に少なくなり、溶解コントラストや密着性が低下するといった欠点が生じる。そこで、珪素を含有する酸不安定基が提案された（J. Of Photopolymer Sci. and Technol. Vol. 10, No. 4 p585 (1997), SPIE vol. 3678 (1999) 420, SPIE vol. 3678 (1999) 214, SPIE vol. 3678 (1999) 241, SPIE vol. 3678 (1999) 420, SPIE vol. 3678 (1999) 562等）。

【0007】珪素珪素結合を持つものは高い珪素含有率を得ることができるが、200 nm の波長において強い吸収があるため、ArF リソグラフィーに用いることが困難であり、珪素が1個あるいは2個含有しているだけではエッチング耐性を高めることができない。また、珪



(1)



(2)

(上式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、各式ごとにそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表し、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は、各式ごとにそれぞれ独立に炭素数1～20のアルキル基、ハロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は式中の珪素原子とシロキサン結合で結合している珪素含有基を表し、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>の少なくとも一つが珪素含有基である。)

好ましくは、上記一般式(1)～(3)で表される珪素

素含有レジストは、酸素プラズマを用いたドライエッチング時に、速やかに酸化されて二酸化珪素に変化することが望ましいが、そのためには、シロキサン結合を含んでいる方が有利であるともいわれている。

#### 【0008】

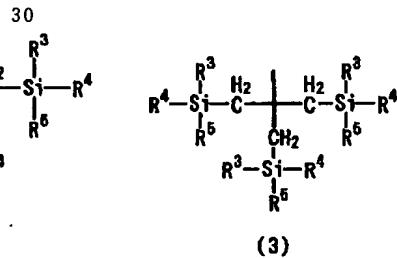
【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、シロキサンは、ArFはもちろん、F<sub>2</sub>、レーザーの波長領域においても比較的透明性が高いという特徴を持ち、ArFやF<sub>2</sub>、レーザーリソグラフィーにおける高解像性能が期

10 待できるだけでなく、エッチング耐性を飛躍的に高めることができるを見出した。更に、本発明の珪素含有置換基は、酸脱離性能をも有し、解像性向上に寄与することができるを見出した。本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、高感度、高解像度を有し、特に高アスペクト比のバターンを形成するのに適した2層レジスト法の材料として好適に使用できるのみならず、耐熱性に優れたバターンを形成することができる化学增幅ポジ型レジスト材料のベースポリマーとして有用な新規高分子シリコーン化合物及び該化合物をベースポリマーとして含有する化学增幅ポジ型レジスト材料並びにバターン形成方法を提供することを目的とする。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、一般式(1)、(2)、(3)から選ばれる一以上の珪素含有置換基を含み、重量平均分子量が2,000～1,000,000の高分子化合物によって効果的に珪素含有率を高めることができることを見いだした。

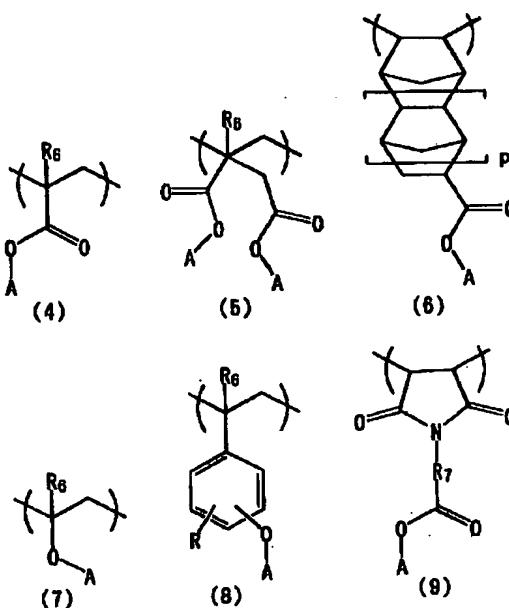
#### 【化4】



(3)

40 含有置換基の一部又は全部が、カルボン酸性水酸基、アルコール性水酸基、又はフェノール性水酸基における水素原子を置換している高分子化合物を提供する。また、一般式(4)～(9)のいずれかで表される繰り返し単位を有し、該繰り返し単位の合計を0.1～90モル%含むことを特徴とする高分子化合物を提供する。

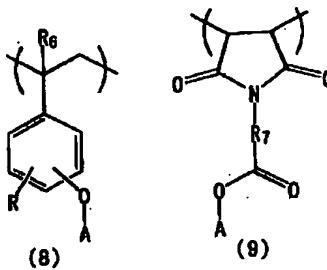
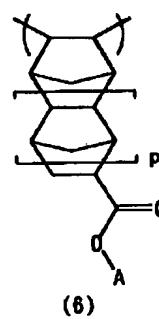
#### 【化5】



(上式中、R<sup>6</sup>は、各式ごとにそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20のアリール基、又は炭素数1～20のハロアルキル基を表し、Aは、各式ごとにそれぞれ独立して、一般式

(1)、(2)、又は(3)で表される珪素含有置換基を表し、R'は、炭素数1～10のアルキレン基を表し、pは、0～5の整数を表す。)

さらに、分子量又は重量平均分子量が100～2,000の範囲内で、かつカルボン酸性水酸基、アルコール性水酸基、及びフェノール性水酸基から選ばれる一以上の置換基を有する化合物であって、該置換基の一部又は全てが一般式(1)、(2)、又は(3)で表される珪素含有置換基によって置換されている溶解制御剤を提供する。また、上記高分子化合物と、酸発生剤と、有機溶剤とを含有してなる化学增幅型ポジ型レジスト組成物を提供し、更に上記溶解制御剤、又は上記溶解制御剤と塩基性化合物とを含有してなる化学增幅型ポジ型レジスト組成物を提供する。また、酸不安定基を有する高分子化合物と、酸発生剤と、有機溶剤と、上記溶解制御剤を含有

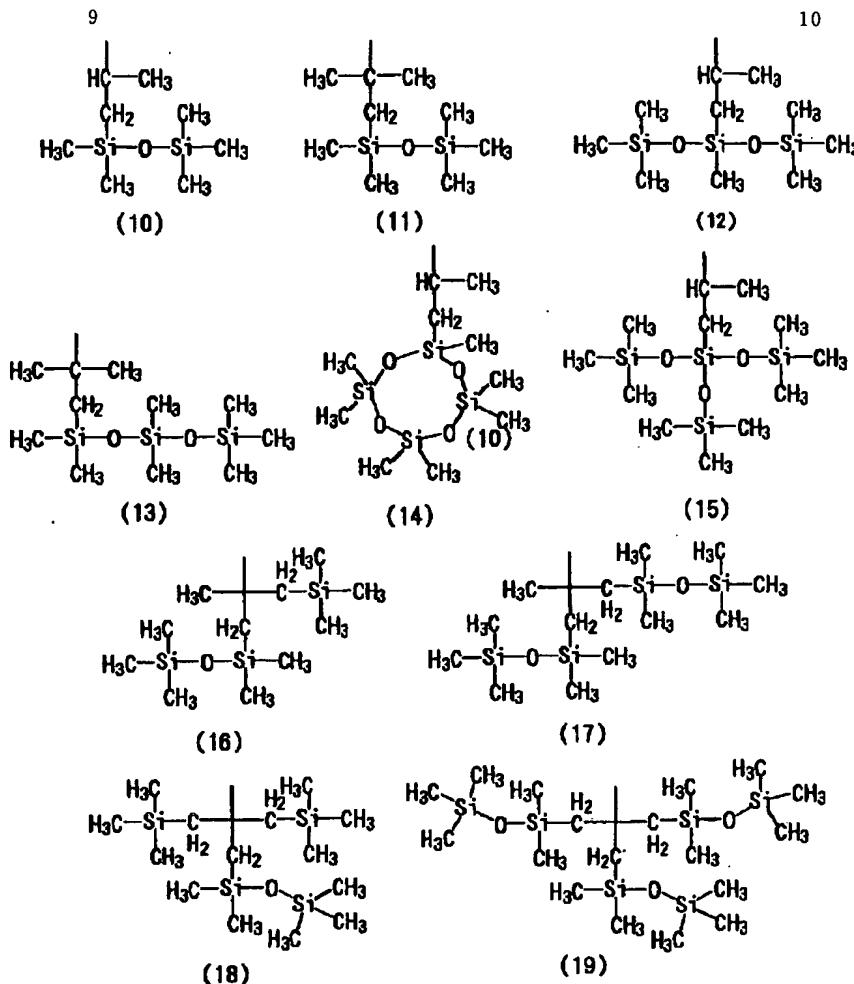


してなる化学增幅型ポジ型レジスト組成物、更に塩基性化合物を含有してなる化学增幅型ポジ型レジスト組成物  
20 を提供する。更に、これらのポジ型レジストを被加工基盤上の有機膜上に塗布し、ペーク（プリペーク）してレジスト膜を形成した後、パターン回路領域に放射線を照射し、ペーク（ポストエクスポジュアーペーク）を行  
い、アルカリ性水溶液で現像して照射部分を溶解させてレジストパターンを形成し、酸素プラズマを発生させるドライエッチング装置で有機膜を加工させることを特徴とするパターン形成方法を提供する。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】本発明のレジスト材料は、特に  
30 化学增幅型として有効に用いられ、とりわけ化学增幅ポジ型として用いることが好ましい。本発明では、一般式(1)～(3)から選ばれる一以上の珪素含有置換基を含む高分子化合物を用いることができる。一般式(1)、(2)、(3)で示される、珪素含有酸不安定基を例示する。

#### 【化6】



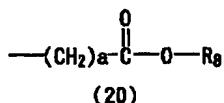
【0011】一般式(1)、(2)、(3)で表される珪素含有酸不安定基は、好ましくは、カルボン酸性水酸基、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基の水素原子を置換している。この好適な例としては、一般式(4)～(9)の繰り返し単位が挙げられる。本発明は、一般式(4)～(9)で示される繰り返し単位を、好ましくは0.1～90モル%、より好ましくは0.5～80%、特に好ましくは0.1～70%を含有する高分子化合物を提供する。その重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いて測定する場合、2,000～1,000,000、より好ましくは3,000～100,000、特に好ましくは4,000～50,000の範囲である。重量平均分子量が2,000未満ではポリマーのガラス転移点が実用範囲より低下する場合があり、1,000,000を超えるとレジストパターン形成のパターン間にスカム(残さ)が生じる場合があり不都合だからである。一般式(4)～(9)中のR<sup>6</sup>は、各式ごとにそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20のアリール基、又は炭素数1～20のハロアルキル基を表し、Aは、各式ごとにそれぞれ独立して、一般式(1)、(2)、又は(3)で表される珪素含有置換基

を表す。なお、各式ごとにそれぞれ独立してとは、一般式(4)と(5)のR<sup>6</sup>とAを例にとれば、一般式(4)のR<sup>6</sup>と(5)のR<sup>6</sup>は、同一とは限らず、異なる場合もある。本願明細書では、特に記載しない限り、各一般式の符号は各一般式ごとに独立して表すものとする。

【0012】一般式(1)～(3)から選ばれる一以上の珪素含有置換基を含む高分子化合物は、モノマーのうちに一般式(1)～(3)から選ばれる一以上の珪素含有置換基を含むモノマーを含めて、公知の重合方法を用いることにより得ることができる。一般式(1)～(3)から選ばれる一以上の珪素含有置換基を含むモノマーは、公知のものを用いることができる。

【0013】更に、コントラストを高めるために、(1)、(2)、(3)で示される珪素含有酸不安定基に加えて、該不安定基以外の酸不安定基を有することができる。このものは、珪素含有酸不安定基と同じく、カルボン酸性水酸基、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基の水素原子を置換するものであり、種々選定されるが、特に下記一般式(20)、(21)で示される基、下記一般式(22)で示される炭素数4～40の3級アルキル基、炭素数1～6のトリアルキルシリル基、

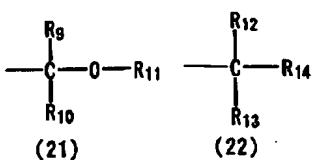
炭素数4～20のオキソアルキル基等であることが好ましい。



【0014】一般式(20)、(21)において、  
 $\text{R}_8$ 、 $\text{R}_{11}$ は、炭素数1～20の直鎖状、分歧状、環状のアルキル基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよい。 $\text{R}_9$ 、 $\text{R}_{10}$ は、水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分歧状、環状のアルキル基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでも良く、 $a$ は0～10の整数である。 $\text{R}_9$ と $\text{R}_{10}$ 、 $\text{R}_9$ と $\text{R}_{11}$ 、 $\text{R}_{10}$ と $\text{R}_{11}$ は、それぞれ結合して環を形成しても良い。一般式(22)において、 $\text{R}_{12}$ 、 $\text{R}_{13}$ 、 $\text{R}_{14}$ は、炭素数1～20の直鎖状、分歧状、環状のアルキル基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでも良く、 $\text{R}_{12}$ と $\text{R}_{13}$ 、 $\text{R}_{13}$ と $\text{R}_{14}$ 、 $\text{R}_{12}$ と $\text{R}_{14}$ とは、互いに結合して環を結合しても良い。

【0015】一般式(20)に示される化合物を具体的に例示すると、tert-ブロキシカルボニル基、tert-ブロトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が

## 【化7】

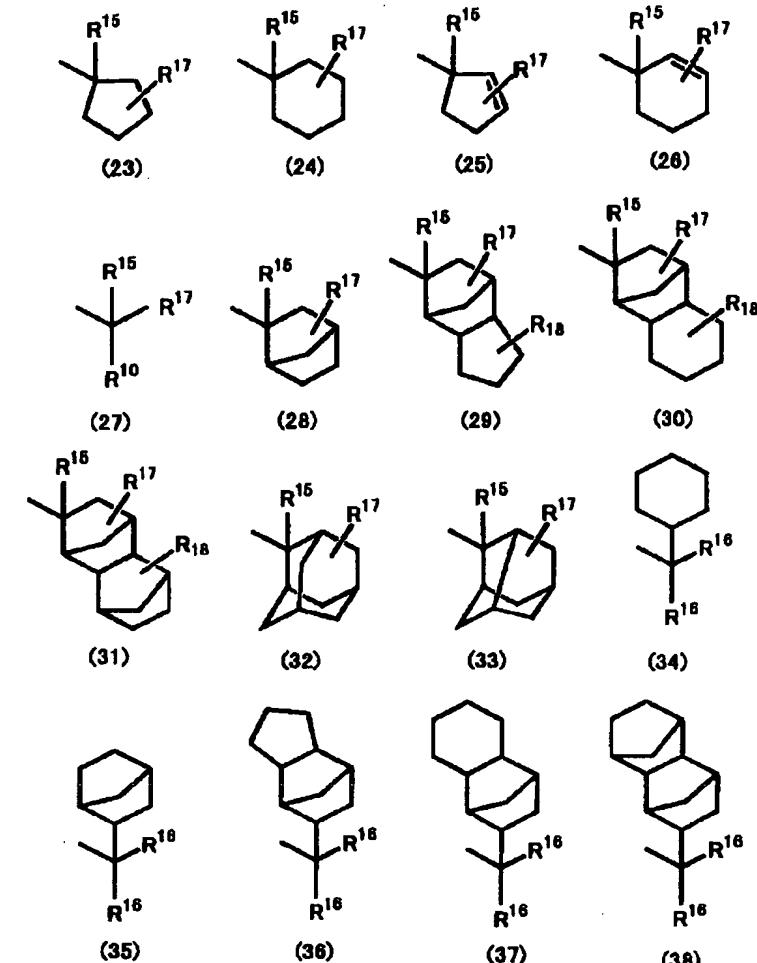


挙げられる。

【0016】一般式(21)で示される化合物を例示す  
10 ると、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-n-ブロボキシエチル基、1-イソブロボキシエチル基、1-n-ブロトキシエチル基、1-イソブロトキシエチル基、sec-ブロトキシエチル基、tert-ブロトキシエチル基、tert-アミロキシエチル基、1-エトキシ-n-ブロビル基、1-シクロヘキシロキシエチル基、メトキシプロビル基、エトキシプロビル基、1-メトキシ-1-メチルエチル基、1-エトキシ-1-メチルエチル基等の直鎖状もしくは分歧状アセタール基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロ20 ピラニル基等の環状アセタール基等が挙げられ、好ましくはエトキシエチル基、ブロトキシエチル基、エトキシプロビル基が挙げられる。

【0017】一般式(22)に示される3級アルキル基としては、tert-ブチル基、トリエチルカルビル基、または下記に示す一般式(23)から(38)を具体的にあげることができる。

## 【化8】

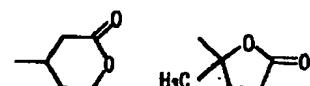


【0018】 $R^{15}$ は、炭素数1～6の直鎖状、分歧状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、n-ベンチル基、n-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロベンチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。 $R^{16}$ は、炭素数2～6の直鎖状、分歧状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはエチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、n-ベンチル基、n-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロベンチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。 $R^{17}$ は、水素原子、炭素数1～6のヘテロ原子を含んでも良い1価炭化水素基、炭素数1～6のヘテロ原子を介しても良い1価炭化水素基を示す。ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子を挙げることができ、-OH、-OR (Rはアルキル基、以下同じ)、-O-、-S-、-S(=O)-、-NH<sub>2</sub>、-NHR、-NR<sub>2</sub>、-NHR-、-NR-として含有又は介在することができる。 $R^{18}$ としては、水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、アルコキシアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基などを挙げることができる。

き、これらは直鎖状、分歧状、環状のいずれでもいい。具体的には、メチル基、ヒドロキシメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、n-ベンチル基、n-ヘキシル基、メトキシ基、メトキシメトキシ基、エトキシ基、tert-ブトキシ基等を例示できる。各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトライアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基等が挙げられる。

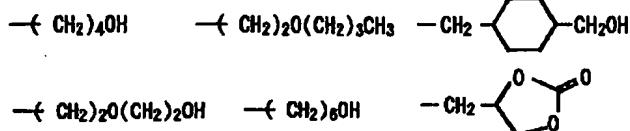
【0019】 $R_8$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{14}$ は、炭素数4～20のオキソアルキル基としても例示でき、3-オキソアルキル基、又は下記式で示される基等が挙げられる。

## 【化9】



【0020】 $R_8$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{14}$ は、フェニル基、p-メチルフェニル基、p-エチルフェニル基、p-メトキシフェニル基等のアルコキシ置換フェニル基等の非置換又は置換アリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等や、これらの基に酸素原子を有する、或いは炭素原子に結合する水素原子が水酸基に置換されたり、

2個の水素原子が酸素原子で置換されてカルボニル基を形成する下記式で示されるようなアルキル基等の基も挙



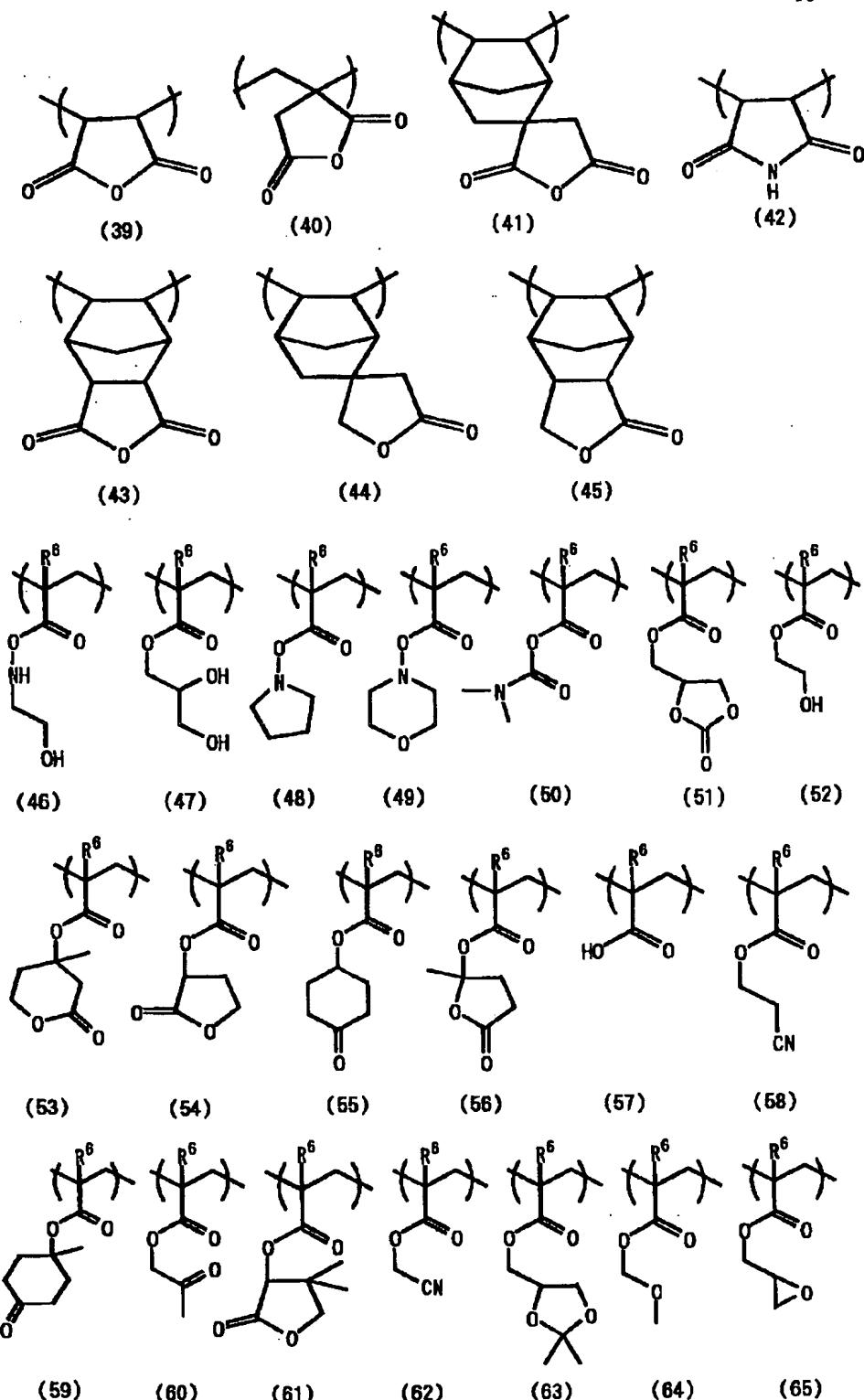
【0021】本発明珪素含有高分子化合物は、密着性を向上させるための置換基を含むモノマーを更に加えて重合させることができる。密着性向上のためのモノマーとは、無水物、エステル（ラクトン）、カーボネート、ア

げることができる。

## 【化10】

ルコール、アミド、ケトンなどの親水性置換基を含むものであり、例えば下記のようなものが挙げられる。

## 10 【化11】



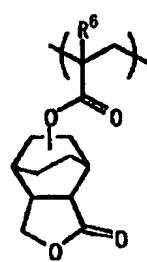
上式中、R<sup>6</sup>は、上述と同様な定義であり、各式ごとに  
それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～20のアルキ  
ル基、炭素数3～20のアリール基、又は炭素数1～2

0のハロアルキル基を表す。

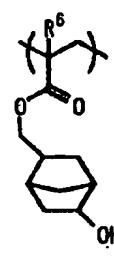
【0022】

【化12】

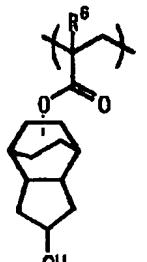
19



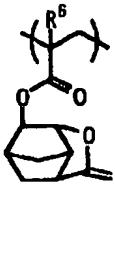
(66)



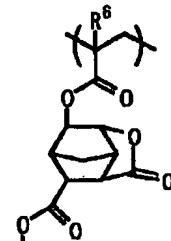
(67)



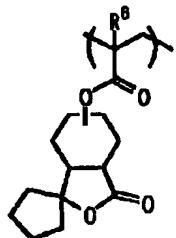
(68)



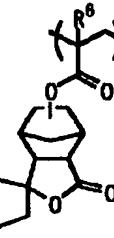
(69)



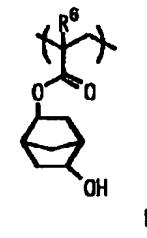
(70)



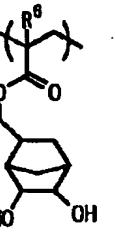
(71)



(72)



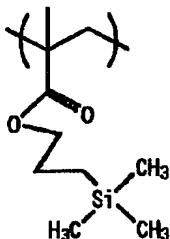
(73)



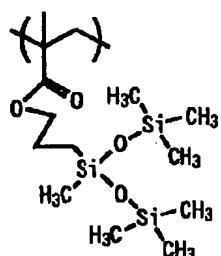
(74)

【0023】また、更に珪素含有量を増やすことによってドライエッチング耐性を高めることができるモノマーを共重合することができる。このものは、珪素を含むモ

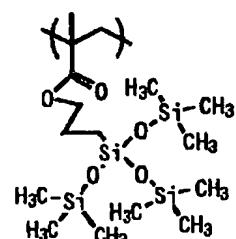
20



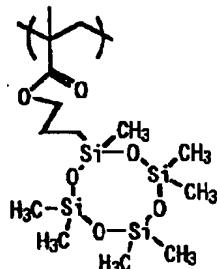
Si-1



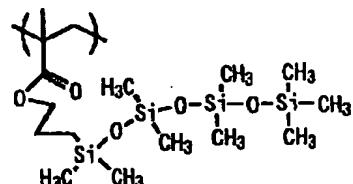
Si-2



Si-3



Si-4



Si-5

【0024】上記高分子化合物を製造する場合、一般的には上記モノマー類と溶媒を混合し、触媒を添加して、場合によっては加熱或いは冷却しながら重合反応を行う。重合反応は開始剤（或いは触媒）の種類、開始の方法（光、熱、放射線、プラズマなど）、重合条件（温度、圧力、濃度、溶媒、添加物）などによっても支配される。本発明の高分子化合物の重合においては、AIBNなどのラジカルによって重合が開始されるラジカル共重合、アルキルリチウムなどの触媒を用いたイオン重合（アニオン重合）などが一般的である。これらの重合

は、その常法に従って行うことができる。

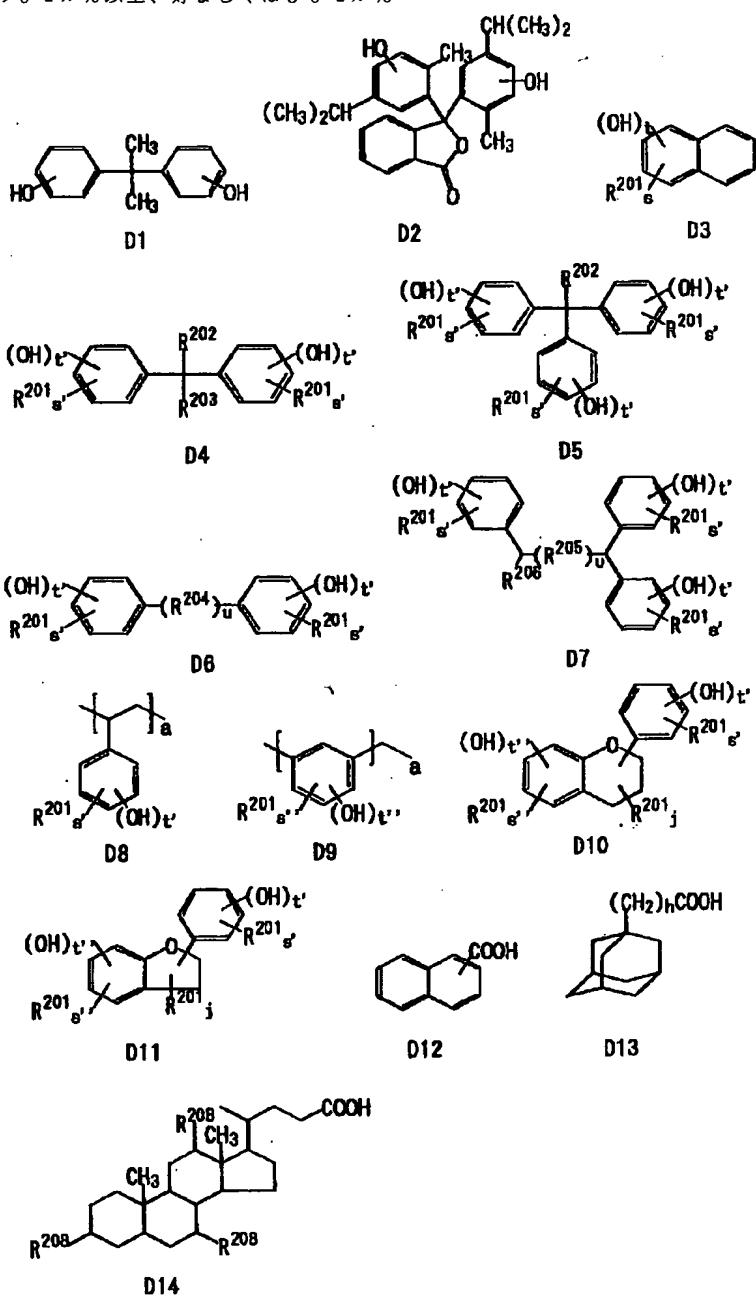
【0025】本発明のレジスト材料には、更に溶解制御剤を添加することができる。溶解制御剤としては、分子量又は重量平均分子量が100～2,000、好ましくは150～800である。分子量又は重量平均分子量が100未満では、ペーク中に膜から揮発あるいは昇華する場合があり、分子量又は重量平均分子量が2,000を超えるとパターン形成後スカム（残さ）が発生する場合があり不都合だからである。また、本発明で用いる溶

する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子又は分子内にカルボキシ基を有する化合物の該カルボキシ基の水素原子を一般式(1)、(2)、又は(3)で表される珪素含有酸不安定基あるいは一般式(20)、(21)、又は(22)で示される酸不安定基により全体として平均10～100モル%の割合で置換した化合物、又は分子内にアルコール性水酸基を有する化合物の該アルコール性水酸基の水素原子を一般式(1)、(2)、又は(3)で表される珪素含有酸不安定基により全体として平均10～100モル%の割合で置換した化合物を配合することが好ましい。なお、フェノール性水酸基の水素原子の酸不安定基による置換率は、平均でフェノール性水酸基全体の0モル%以上、好ましくは30モル%

以上であり、その上限は100モル%である。カルボキシ基性水酸基の水素原子の酸不安定基による置換率は、平均でカルボキシ基全体の50モル%以上、好ましくは70モル%以上であり、その上限は100モル%である。アルコール性水酸基の水素原子の酸不安定基の置換率は、10モル%以上、好ましくは30モル%以上であり、上限は100モル%である。

【0026】この場合、かかるフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物又はカルボキシ基を有する化合物としては、下記式(D1)～(D14)で示されるものが好ましい。

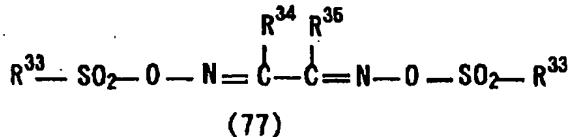
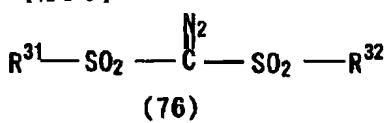
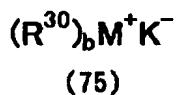
## 【化14】



(但し、式中  $R^{201}$ 、 $R^{202}$  はそれぞれ水素原子、又は炭素数 1 ~ 8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基を示す。 $R^{203}$  は水素原子、又は炭素数 1 ~ 8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、或いは  $- (R^{207})_i COOH$  を示す。 $R^{204}$  は  $- (CH_2)_j -$  ( $i$  は、2 ~ 10 の整数である。)、炭素数 6 ~ 10 のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 $R^{205}$  は炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基、炭素数 6 ~ 10 のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 $R^{206}$  は水素原子、炭素数 1 ~ 8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、又はそれぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基を示す。 $R^{207}$  は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 $R^{208}$  は水素原子又は水酸基を示す。 $j$  は 0 ~ 5 の整数である。 $u$ 、 $h$  は 0 又は 1 である。 $s$ 、 $t$ 、 $s'$ 、 $t'$ 、 $s''$ 、 $t''$  はそれぞれ  $s+t=8$ 、 $s'+t'=5$ 、 $s''+t''=4$  を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも 1 つの水酸基を有するような数である。 $\alpha$  は式 (D8)、(D9) の化合物の分子量を 100 ~ 1,000 とする数である。)

【0027】上式中、 $R^{201}$ 、 $R^{202}$  としては、例えば水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、 $R^{203}$  としては、例えば  $R^{201}$ 、 $R^{202}$  と同様なもの、或いは  $-COOH$ 、 $-CH_2COOH$ 、 $R^{204}$  としては、例えばエチレン基、フェニレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子、硫黄原子等、 $R^{205}$  としては、例えばメチレン基、或いは  $R^{204}$  と同様なもの、 $R^{206}$  としては例えば水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0028】本発明で使用される有機溶剤としては、酸発生剤、ベース樹脂、溶解阻止剤等が溶解可能な有機溶媒であれば何れでも良い。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサン、メチル-2-n-アミル



一般式 (75)において、 $R^{30}$  は、炭素数 1 ~ 12 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基又は炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基を表し、 $M^+$  はヨードニウム、スルホニウムを表し、 $K^-$  は非求核性対向イオンを表し、 $b$  は 2 又は 3 である。)

ケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-ブロパノール、1-エトキシ-2-ブロパノール等のアルコール類、プロビレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロビレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロビレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロビレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ビルピン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、これらの 1 種を単独で又は 2 種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや 1-エトキシ-2-ブロパノール、乳酸エチルの他、安全溶剤であるプロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。有機溶剤の使用量としては、一般式 (1) ~ (3) から選ばれる一以上の珪素含有置換基を含み、重量平均分子量が 2,000 ~ 1,000,000 の高分子化合物 100 重量部に対して 100 ~ 5,000 重量部、好ましくは 200 ~ 4,000 重量部、より好ましくは 300 ~ 3,000 重量部である。

【0029】本発明で用いる酸発生剤としては、下記一般式 (75) のオニウム塩、式 (76) のジアゾメタン誘導体、式 (77) のグリオキシム誘導体、 $\beta$ -ケトスルホン誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミド-イルスルホネート誘導体等が挙げられる。

## 【化 15】

一般式 (76)において、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$  は炭素数 1 ~ 12 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基を表す。)

一般式(77)において、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ は炭素数1～2の直鎖状、分歧状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を表す。また、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ はそれぞれ炭素数1～6の直鎖状又は分歧状のアルキレン基を表す。

【0030】一般式(75)において、 $R^{30}$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、2-オキソシクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。K<sup>-</sup>の非求核性対向イオンとしては、塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1,1,1-トリフルオロエタンスルホネット、ノナフルオロブタンスルホネット等のフルオロアルキルスルホネット、トシレート、ベンゼンスルホネット、4-フルオロベンゼンスルホネット、1,2,3,4,5-ベンタフルオロベンゼンスルホネット等のアリールスルホネット、メシレート、ブタンスルホネット等のアルキルスルホネットが挙げられる。

【0031】一般式(76)において、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1,1,1-トリフルオロエチル基、1,1,1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロベンゼン基、クロロベンゼン基、1,2,3,4,5-ベンタフルオロベンゼン基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0032】一般式(77)において、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$

$^{33}$ のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キレンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロベンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソアミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、1-

シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)- $\alpha$ -ジフェニルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)- $\alpha$ -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-2,3-ベンタジオングリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-2-メチル-3,4-ベンタジオングリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジフェニルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-2,3-ベンタジオングリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-2-メチル-3,4-ベンタジオングリオキシム、ビス-o-(メタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(トリフルオロメタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(1,1,1-トリフルオロエタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(tert-ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(バーフルオロオクタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(シクロヘキサンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(ベンゼンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(p-フルオロベンゼンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(p-tert-ブチルベンゼンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(キシレンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(カンファースルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、2-シクロヘキシカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン等の $\beta$ -ケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導体、p-トルエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2,4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1,2,3-トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(p-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、フタルイミド-イル-トリフレート、フタルイミド-イル-トリシレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イル-トリシレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イル-n-ブ

チルスルホネート等のイミド-イル-スルホネート誘導体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体が好ましく用いられる。なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるが、両者を組み合わせることにより、プロファイルの微調整を行うことが可能である。

【0033】本発明で用いる酸発生剤の配合量は、一般式(1)～(3)から選ばれる一以上の珪素含有置換基を含み、重量平均分子量が2,000～1,000,000の高分子化合物100重量部に対して0.2～1.5重量部、特に0.5～8重量部とすることが好ましく、0.2重量部に満たないと露光時の酸発生量が少なく、感度及び解像力が劣る場合があり、1.5部を超えるとレジストの透過率が低下し、解像力が劣る場合がある。

【0034】塩基性化合物は、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適しており、このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中の酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やバターンプロファイル等を向上することができる(特開平5-232706号、同5-249683号、同5-158239号、同5-249662号、同5-257282号、同5-289322号、同5-289340号公報等記載)。

【0035】このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有す

る含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられるが、特に脂肪族アミンが好適に用いられる。

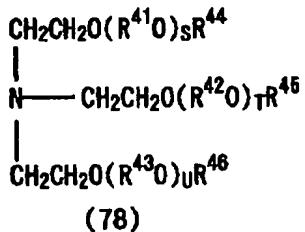
【0036】具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、n-ブロピルアミン、イソブロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ベンチルアミン、tert-アミルアミン、シクロベンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンベンタミン等が例示される。第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-ブロピルアミン、ジイソブロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジシクロベンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N,N-ジメチルメチレンジアミン、N,N-ジメチルエチレンジアミン、N,N-ジメチルテトラエチレンベンタミン等が例示される。第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブロピルアミン、トリイソブロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-sec-ブチルアミン、トリベンチルアミン、トリシクロベンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルテトラエチレンベンタミン等が例示される。

【0037】また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-ブロピルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2,4-ジニトロアニリン、2,6-ジニトロアニリン、3,5-ジニトロアニリン、N,N-ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（p-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、

フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ビロール誘導体（例えばビロール、2H-ビロール、1-メチルビロール、2,4-ジメチルビロール、2,5-ジメチルビロール、N-メチルビロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ビリジン誘導体（例えばビリジン、メチルビリジン、エチルビリジン、プロピルビリジン、ブチルビリジン、4-(1-ブチルベンチル)ビリジン、ジメチルビリジン、トリメチルビリジン、トリエチルビリジン、フェニルビリジン、3-メチル-2-フェニルビリジン、4-tert-ブチルビリジン、ジフェニルビリジン、ベンジルビリジン、メトキシビリジン、ブトキシビリジン、ジメトキシビリジン、1-メチル-2-ピリドン、4-ピロリジノビリジン、1-メチル-4-フェニルビリジン、2-(1-エチルプロピル)ビリジン、アミノビリジン、ジメチルアミノビリジン等）、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ビラゾリン誘導体、ビラゾリジン誘導体、ビペリジン誘導体、ビペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体（例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等）、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、ブテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1,10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0038】更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体（例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノビラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン）等が例示され、スルホニル基を有する含窒素化合物として3-ビリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ビリジニウム等が例示される。ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシビリジン、アミノクレゾール、2,4-キノリ

ンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-ブロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ビペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ビペラジン、ビペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ビペリジノ-1, 2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1, 2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユ



(式中、 $\text{R}^{41}$ 、 $\text{R}^{42}$ 、 $\text{R}^{43}$ 、 $\text{R}^{44}$ 、 $\text{R}^{45}$ はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状又は環状の炭素数1~20のアルキレン基、 $\text{R}^{46}$ 、 $\text{R}^{47}$ 、 $\text{R}^{48}$ 、 $\text{R}^{49}$ は水素原子、炭素数1~20のアルキル基又はアミノ基を示し、 $\text{R}^{44}$ と $\text{R}^{45}$ 、 $\text{R}^{45}$ と $\text{R}^{46}$ 、 $\text{R}^{44}$ と $\text{R}^{46}$ 、 $\text{R}^{44}$ と $\text{R}^{45}$ と $\text{R}^{46}$ 、 $\text{R}^{49}$ と $\text{R}^{50}$ はそれぞれ結合して環を形成してもよい。S、T、Uはそれぞれ0~20の整数を示す。但し、S、T、U=0のとき、 $\text{R}^{44}$ 、 $\text{R}^{45}$ 、 $\text{R}^{46}$ 、 $\text{R}^{49}$ 、 $\text{R}^{50}$ は水素原子を含まない。)

【0040】ここで、 $\text{R}^{41}$ 、 $\text{R}^{42}$ 、 $\text{R}^{43}$ 、 $\text{R}^{44}$ 、 $\text{R}^{45}$ のアルキレン基としては、炭素数1~20、好ましくは1~10、更に好ましくは1~8のものであり、具体的には、メチレン基、エチレン基、n-ブロビレン基、イソブロビレン基、n-ブチレン基、イソブチレン基、n-ペンチレン基、イソペンチレン基、ヘキシレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

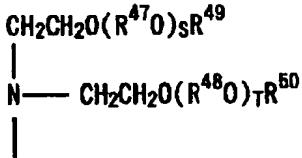
【0041】また、 $\text{R}^{46}$ 、 $\text{R}^{47}$ 、 $\text{R}^{48}$ 、 $\text{R}^{49}$ 、 $\text{R}^{50}$ のアルキル基としては、炭素数1~20、好ましくは1~8、更に好ましくは1~6のものであり、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。具体的には、メチル基、エチル基、n-ブロビル基、イソブロビル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0042】更に、 $\text{R}^{44}$ と $\text{R}^{45}$ 、 $\text{R}^{45}$ と $\text{R}^{46}$ 、 $\text{R}^{44}$ と $\text{R}^{46}$ 、 $\text{R}^{44}$ と $\text{R}^{45}$ と $\text{R}^{46}$ 、 $\text{R}^{49}$ と $\text{R}^{50}$ が環を形成する場

リジン、3-クイヌクリジノール、3-トロバノール、1-メチル-2-ビロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイイミド等が例示される。

【0039】更に、下記一般式(78)及び(79)で示される塩基性化合物を配合することもできる。

### 【化16】



合、その環の炭素数は1~20、より好ましくは1~8、更に好ましくは1~6であり、またこれらの環は炭素数1~6、特に1~4のアルキル基が分岐していてもよい。S、T、Uはそれぞれ0~20の整数であり、より好ましくは1~10、更に好ましくは1~8の整数である。

【0043】一般式(78)、(79)の化合物として具体的には、トリス[2-(メトキシメトキシ)エチル]アミン、トリス[2-(メトキシエトキシ)エチル]アミン、トリス[2-(2-メトキシエトキシ)エチル]アミン、トリス[2-(2-メトキシエトキシ)エチル]アミン、トリス[2-(1-メトキシエトキシ)エチル]アミン、トリス[2-(1-エトキシエトキシ)エチル]アミン、トリス[2-(1-エトキシプロポキシ)エチル]アミン、トリス[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]エチル]アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサン、1, 10-ジアザビシクロ[8.8.8]ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサン-1, 10-ジアザビシクロ[8.5.5]エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサン-7, 16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4、1-アザ-15-クラウン-5、1-アザ-18-クラウン-6等が挙げられる。特に第三級アミン、アニリン誘導体、ビロリジン誘導体、ビリジン誘導体、キノリン誘導体、アミノ酸誘導体、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体、トリ

ス [2-(メトキシメトキシ)エチル]アミン、トリス[2-(2-メトキシエトキシ)エチル]アミン、トリス[2-[2-(2-メトキシエトキシ)メチル]エチル]アミン、1-アザ-15-クラウン-5等が好ましい。

【0044】なお、上記塩基性化合物は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができ、その配合量は、一般式(1)～(3)から選ばれる一以上の珪素含有置換基を含み、重量平均分子量が2,000～1,000,000の高分子化合物100重量部に対して0.01～2重量部、特に0.01～1重量部が好適である。配合量が0.01重量部より少ないと配合効果がなく、2重量部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

【0045】本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができます。界面活性剤としては、非イオン性のものが好ましく、パーカルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーカルオロアルキルアミンオキサイド、含フッ素オルガノシリコン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」(いずれも住友スリーエム社製)、サーフロン「S-141」、「S-145」、「S-381」、「S-383」(いずれも旭硝子社製)、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」(いずれもダイキン工業社製)、メガファック「F-8151」、「F-171」、「F-172」、「F-173」、「F-177」(大日本インキ工業社製)、「X-70-092(含フッ素オルガノシリコン系)」、「X-70-093(含フッ素オルガノシリコン系)」(信越化学工業社製)等を挙げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」(住友スリーエム社製)、「X-70-093(含フッ素オルガノシリコン系)」(信越化学工業社製)が挙げられる。

【0046】本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィー技術を採用して行うことができる。例えば、シリコンウェハー等の基板上にスピニコーティング等の手法で膜厚が0.01～1.0μmとなるように塗布し、これをホットプレート上で60～200℃、10秒～10分間、好ましくは80～150℃、30秒～5分間ブリーバークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかざし、波長300nm以下の遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量1～200mJ/cm<sup>2</sup>程度、好ましくは10～100mJ/cm<sup>2</sup>程度となるように照射した後、ホットプレート上で60～150℃、10秒～5分間、好

ましくは80～130℃、30秒～3分間ポストエクスボージャーベーク(PEB)する。更に、0.1～5%、好ましくは2～3%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TMAH)等のアルカリ水溶液の現像液を用い、10秒～3分間、好ましくは0.5～2分間、浸漬(dip)法、パドル(puddle)法、スプレー(spray)法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも254～120nmの

10 遠紫外線又はエキシマレーザー、特に248nmのKrF、193nmのArF、157nmのF<sub>2</sub>、146nmのKr<sub>2</sub>、134nmのKrAr、126nmのAr<sub>2</sub>などのエキシマレーザー、X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

## 【0047】

【実施例】以下、合成例及び実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記例に制限されるものでない。

## 20 1) 硅素含有ポリマーの合成例

## ①ポリマー1

2Lのフラスコ中でモノマー1の70gとモノマー4の45gをトルエン560mLに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AlBN5.5gを仕込んだ後、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。得られたポリマーを精製する為に、反応混合物をヘキサン/エーテル(3:2)混合溶媒中に注ぎ、得られた重合体を沈殿・分離したところ、100gの白色重合体が得られた。反応液を濃縮後、純水20L中に注いでポリマーを沈殿させた。得られたポリマーをアセトンに溶かし、純水20L中に注いでポリマーを沈殿させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた90gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が9800g/molであり、GPC溶出曲線より分散度( $=M_w/M_n$ )が1.60の重合体であることが確認できた。さらに、<sup>1</sup>H-NMRを測定することにより、ポリマー中にモノマー1とモノマー4がモル比ほぼ1:1で含まれていることが確認できた。

## 40 ②ポリマー2

ポリマー1のモノマー1をモノマー2に変えてポリマー2を得た。重量平均分子量が10200g/molであり、GPC溶出曲線より分散度( $=M_w/M_n$ )が1.70の重合体であることが確認できた。さらに、<sup>1</sup>H-NMRを測定することにより、ポリマー中にモノマー2とモノマー4がモル比ほぼ1:1で含まれていることが確認できた。

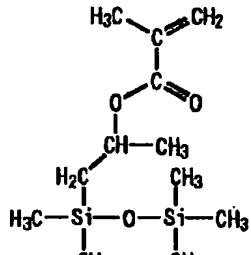
## 【0048】③ポリマー3

ポリマー1のモノマー1をモノマー3に変えてポリマー50 3を得た。重量平均分子量が10500g/molであり、

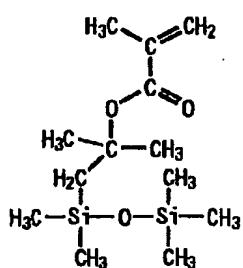
G P C 溶出曲線より分散度 ( $= M_w / M_n$ ) が 1.85 の重合体であることが確認できた。さらに、 $^1\text{H-NMR}$  を測定することにより、ポリマー中にモノマー-3 とモノマー-4 がモル比ほぼ 1:1 で含まれていることが確認できた。

## 【0050】 ④ポリマー-4

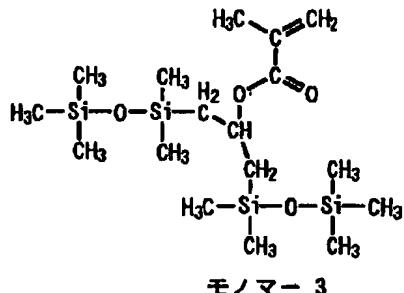
ポリマー-1 のモノマー-1 をモノマー-5、モノマー-4 をモノマー-6 に変えてポリマー-4 を得た。重量平均分子量が



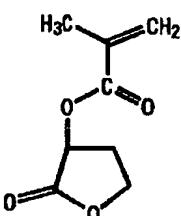
モノマー-1



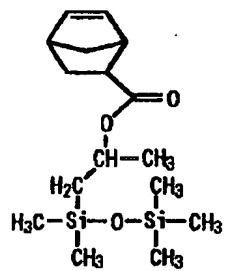
モノマー-2



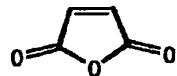
モノマー-3



モノマー-4



モノマー-5



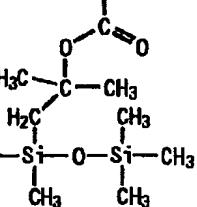
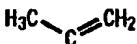
モノマー-6

## 【0052】

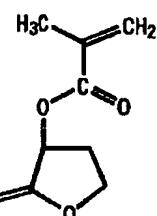
6800 g/mol であり、G P C 溶出曲線より分散度 ( $= M_w / M_n$ ) が 1.80 の重合体であることが確認できた。さらに、 $^1\text{H-NMR}$  を測定することにより、ポリマー中にモノマー-5 とモノマー-6 がモル比ほぼ 1:1 で含まれていることが確認できた。

【0051】 使用したモノマー-1 ~ 6 及び得られたポリマー-1 ~ 5 を以下に示す。

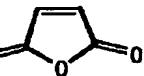
## 【化17】



モノマー-2



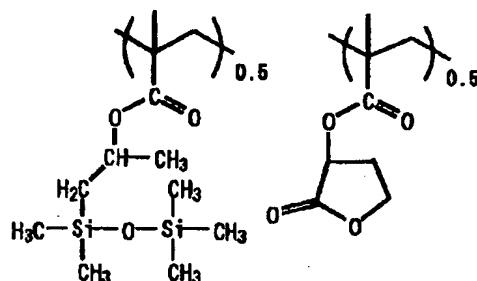
モノマー-4



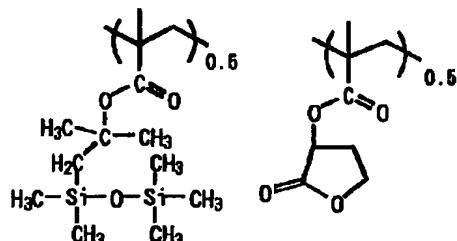
モノマー-6

## 【化18】

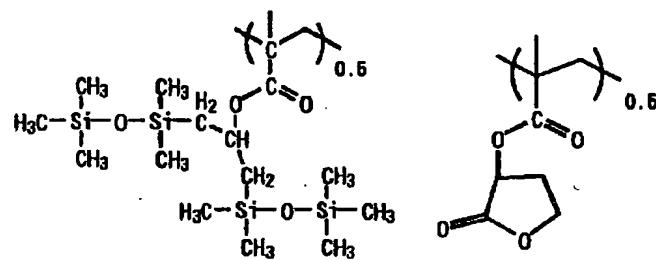
ポリマー 1



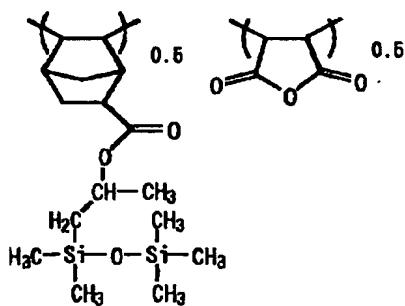
ポリマー 2



ポリマー 3



ポリマー 4



## 【0053】2) レジスト組成例

ポリマー 1 - 4 で示されるシリコーンポリマー、PAG 1、2 で示される酸発生剤、DRI 1、2 で示される溶解制御剤、FC-430（住友 3M 製）0.01 重量% を含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 溶媒 1000 重量部に十分に溶解させ、0.1 μm のテフロン製のフィルターをろ過することによってレジスト液をそれぞれ調整した。シリコンウェハーに下層ノボラック系レジスト材料として OFPR-800（東京応化工業社製）を塗布し、300°C で 5 分間加熱し、硬化させて 0.5 μm の厚みにした。

【0054】その上にブリューワーサイエンス社製反射防止膜 (DUV-30) をスピニコートして 100°C 30 秒、20060 秒ペークして 55 nm の厚みにした。レジスト液を硬化させた DUV-30 / ノボラックレジスト上へスピニコーティングし、ホットプレートを用い

て 100°C で 90 秒間ペークして 0.2 μm の厚さにした。これを KrF エキシマレーザーステッパー（ニコン社製、NA 0.60）を用いて露光し、100°C で 90 秒間ペーク (PEB) 2.38 重量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) を行うと、ポジ型のパターンを得ることができた。

【0055】その後、平行平板型スパッタエッチング装置、東京エレクトロン社製 TE8500 を用いて、酸素ガスをエッチャントガスとしてエッチングを行った。下層レジスト膜のエッチング速度が 150 nm/min であるのに対し、本レジスト膜は 15 nm/min 以下であった。2 分間エッチングすることによって本レジスト膜に覆われていない部分の下層レジスト膜は完全に消失し、0.5 μm の厚さの 2 層レジストパターンが形成できた。このエッチング条件を以下に示す。酸素ガス流

量：50 sccm、ガス圧：1.3 Pa、rf パワー：

50W、dcバイアス：450V。

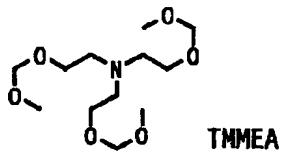
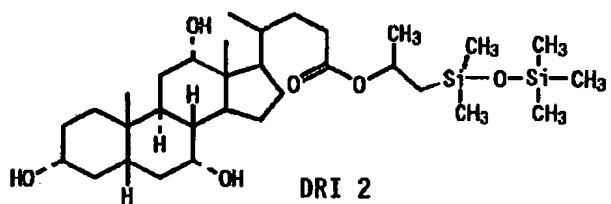
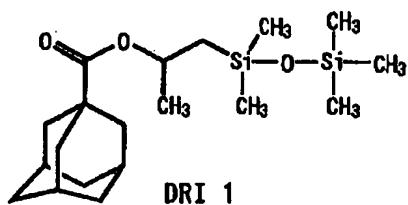
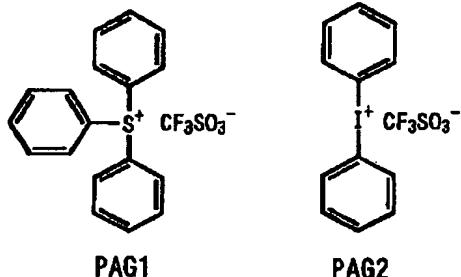
【0056】3) レジストの評価

「感度」は、0.20μmラインアンドスペースが1:1に解像している露光量を感度とし、この露光量において解像している最も小さな寸法を解像度とした。結果を

表1に示す。

【0057】使用したPAG1、PAG2、DRI1、DRI2、及びトリス(2-メトキシメトキシエチル)アミン(TMMEA)の構造式を以下に示す。

【化19】



【表1】

【0058】

実施例	ポリマー (重量部)	酸発生剤 (重量部)	塩基性化合物 (重量部)	溶解阻止剤 又は架橋剤 (重量部)	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 (μm)
1	1 (100)	PAG1 (2)	(n-Bu) <sub>3</sub> N (0.1)	-	26	0.16
2	2 (100)	PAG1 (2)	(n-Bu) <sub>3</sub> N (0.1)	-	20	0.17
3	3 (100)	PAG1 (2)	(n-Bu) <sub>3</sub> N (0.1)	-	24	0.18
4	4 (100)	PAG1 (2)	(n-Bu) <sub>3</sub> N (0.1)	-	28	0.18
5	1 (100)	PAG2 (2)	(n-Bu) <sub>3</sub> N (0.1)	-	18	0.18
6	1 (100)	PAG1 (2)	TMMEA (0.2)	-	28	0.18
7	1 (100)	PAG1 (2)	(n-Bu) <sub>3</sub> N (0.1)	DRI 1 (10)	22	0.17
8	1 (100)	PAG1 (2)	(n-Bu) <sub>3</sub> N (0.1)	DRI2 (10)	22	0.17

## 【0059】

【発明の効果】本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、300 nm以下の波長における感度、解像性、酸素プラズマエッティング耐性に優れている。従つて、本発明の高分子化合物およびレジスト材料は、これ

らの特性より、特に優れた2層レジスト用の材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

## フロントページの続き

(51) Int. Cl.	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G03F 7/039	601	G03F 7/039	601
7/075	511	7/075	511
7/40	521	7/40	521
H01L 21/027		H01L 21/30	502 R
(72) 発明者 長谷川 幸士		F ターム (参考)	2H025 AA01 AA02 AA03 AA09 AA12 AB16 AC04 AC05 AC06 AC08 AD03 BE00 BE07 BE10 BF30 BG00 CB34 CB43 CB45 CB52 CB55 CC03 CC20 FA17 FA41
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 28番地の 内			2H096 AA25 BA11 DA01 EA03 EA05 EA06 EA07 FA01 GA08 HA24 4J002 BK001 BK002 BQ001 BQ002 FD202 GP03
(72) 発明者 金生 剛			4J100 AB07P AE09P AK32Q AL08P AL08Q AL51P AQ07P AR09P AR11P BA15P BA80P BC53Q CA01 CA04 CA23 DA01 JA38
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 28番地の 内			